

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-068156

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl. B01J 13/00

B01F 17/00

C07F 17/00

C25D 9/06

C25D 13/04

(21)Application number : 05-218526

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1993

(72)Inventor : ISHIKAWA MOTOHARU

HIROI YOSHIO

TOMAI SHIGEKAZU

YOKOYAMA SEIICHIRO

(54) PRODUCTION OF DISPERSION LIQUID AND THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the flocculation and coarsening of dispersed particles in a dispersion liq., to efficiently produce a dispersion liq. capable of forming a high quality thin film and to efficiently produce a thin film.

CONSTITUTION: When a hydrophobic substance and a ferrocene deriv. surfactant are dispersed in an aq. medium to produce a micelle dispersion liq. at $\leq 45^{\circ}\text{C}$, the average particle diameter of dispersed particles of the hydrophobic substance in the early stage of preparation is controlled to $< 100\text{nm}$ and the objective micelle dispersion liq. is produced. This micelle dispersion liq. is held at $\leq 30^{\circ}\text{C}$ and the objective thin film of the hydrophobic substance is electro-chemically produced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-68156

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00	B			
B 0 1 F 17/00				
C 0 7 F 17/00		9155-4H		
C 2 5 D 9/06				
13/04				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-218526

(22) 出願日 平成5年(1993)9月2日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 石川 元治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 廣井 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 吉井 重和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散液および薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 分散液中の分散粒子の凝集、粗大化を防止し、薄膜品質の高い製膜が可能な分散液および薄膜を効率よく製造する方法の開発。

【構成】 疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなるミセル分散液を45℃以下で製造し、その中の疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径を100nm未満に制御してなるミセル分散液の製造方法、およびこのミセル分散液を用い、その温度を30℃以下に保持して疎水性物質の薄膜を電気化学的に製造する薄膜の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなるミセル分散液を 45℃以下で製造し、その中の疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径 (r) を 100 nm 未満に制御することを特徴とするミセル分散液の製造方法。

【請求項 2】 疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなり、かつ該疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径 (r) が 100 nm 未満に制御されたミセル分散液を、30℃以下の温度で保存することを特徴とするミセル分散液の保存方法。

【請求項 3】 ミセル分散液が、請求項 1 記載の方法で製造したものである請求項 2 記載の保存方法。

【請求項 4】 疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなるミセル分散液に導電性基板を挿入し通電処理して疎水性物質の薄膜を製造するにあたり、前記ミセル分散液中の疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径 (r) を 100 nm 未満に調製したミセル分散液を用い、該ミセル分散液の温度を 30℃以下に保持することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項 5】 用いるミセル分散液が、請求項 1 記載の方法で製造したものである請求項 4 記載の薄膜の製造方法。

【請求項 6】 用いるミセル分散液が、請求項 3 記載の方法で保存されたものである請求項 4 記載の薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分散液および薄膜の製造方法に関し、詳しくは分散液中の分散粒子の凝集、粗大化を防止し、薄膜品質の高い製膜が可能な分散液および薄膜を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、薄膜の製造方法としてミセル電解法が知られている（特開昭 63-243291 号公報）。このミセル電解法に用いる分散液は、顔料をはじめとする疎水性物質とフェロセン誘導体界面活性剤と水を混合し、超音波、ミルなどの分散手段により得ることができる。この分散液に電極を挿入し、電解処理を行うと電極に疎水性物質の薄膜が形成される。このようなミセル電解法を効率よく行うためには、分散液の分散状態を適切に制御する必要がある。ミセル電解法とは、疎水性物質をフェロセン誘導体界面活性剤により分散させた状態の分散液に電極を挿入し、電解処理によりフェロセン誘導体界面活性剤を酸化して分散能力を無くして疎水性物質の表面から離脱させ、疎水性物質を電極上に凝集させることを特徴とする。従って、一般の界面活性剤による分散のように、分散の安定性が充分に得られるような分量の界面活性剤を添加すると、電解しても電極上に疎水性物質を凝集させ

ることはできない。一方、界面活性剤の添加量が少な過ぎると、電解処理以前に凝集が発生し、分散液中の疎水性物質の粒径が粗大化するという問題が生じる。このような問題を解決するために、疎水性物質とフェロセン誘導体界面活性剤の濃度を制御する方法が開示されている（特開平 1-801939 号公報、特開平 3-102302 号公報、特開平 5-25661 号公報、特開平 4-68301 号公報、特開平 4-334560 2 公報）が、用いる疎水性物質の最大粒径をせいぜい 180 nm 以下に制御できるだけである。薄膜の分光特性や製膜の品質の観点からは、さらに高分散した分散液が必要となるが、ミセル電解法に用いる高分散液系については分散技術が確立されていない上、高分散化された分散液を用いた場合、長期使用期間中に発生する顔料粒子の凝集を防止する方法については回避の手段が開示されていない。したがって、これらの高分散化技術の開発が望まれている。このように、従来の分散法では高分散化の観点からは十分な技術が提供されておらず、分散液の製造法、保存法または使用法の改善が求められていた。また、分散液の疎水性物質とフェロセン誘導体界面活性剤の濃度比を制御し、最大分散粒径を 180 nm (180 Å) 以下にすることにより、分散液が安定かつ製膜性に優れた技術（特開平 5-25661 号公報、特開平 4-68301 号公報、特開平 4-335602 号公報）が開示されているが、これらの技術のみでは、分散液の分散粒径をより高分散化することは難しかった。さらに、分散液使用中に分散粒子が凝集することにより使用することができなくなり、また分散液の交換頻度が多くなり、交換作業の煩雑さおよび薄膜製造コストの面からも問題が生じる。以上のように、ミセル電解法用分散液は、本質的に製膜可能な程度の不安定な状態でありながら、分散安定性を確保するという相反する要素を克服して製造しているため、何らかの原因から分散粒子が凝集し粗大化したり、薄膜が製膜できない現象を起こすため、分散液の改善が求められている。さらに、分光特性を向上させるため、安定な状態を保持したまま高分散化し、分散液の使用可能期間を長くすることが望まれている。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、長期間にわたり分散液中の分散粒子の凝集や粗大化を防止し、ミセル電解法に適用した場合に、初期の薄膜生成速度や初期の薄膜品質を維持した薄膜の製造法を提供するとともに、分散液の使用可能期間を長くすることによって分散液の交換頻度を少なくし、交換作業の煩雑さや経済性の問題を解決することにある。本発明者らは、このような観点から鋭意研究を重ねた結果、ミセル分散液中の疎水性物質の分散粒子の平均分散粒径 (r) を 100 nm 未満に制御するとともに、薄膜製造時の前記分散液の温度を 30℃以下にすることにより、目的を達成すること

を見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】すなわち、本発明は、疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなるミセル分散液を45℃以下で製造し、その中の疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径(r)を100nm未満に制御することを特徴とするミセル分散液の製造方法を提供するものである。また本発明は、疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなり、かつ該疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径(r)が100nm未満に制御されたミセル分散液を、30℃以下の温度で保存することを特徴とするミセル分散液の保存方法を提供するものである。さらに本発明は、疎水性物質およびフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散してなるミセル分散液に導電性基板を挿入し通電処理して疎水性物質の薄膜を製造するにあたり、前記ミセル分散液の疎水性物質の分散粒子の調製初期の平均分散粒径(r)を100nm未満に調製されたミセル分散液を用いるとともに、該ミセル分散液の温度を30℃以下に保持することを特徴とする薄膜の製造方法をも提供するものである。

【0005】本発明において用いられる疎水性物質としては、各種のものが挙げられる。例えばフタロシアニン、フタロシアニンの金属錯体およびこれらの誘導体、ナフタロシアニン、ナフタロシアニンの金属錯体およびこれらの誘導体、ボルフィリン、ボルフィリンの金属錯体およびこれらの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、キナクリドン、イソインドリノン、ジスアゾ、ジオキサジン、ピオロゲン、スーダゲンおよびこれらの誘導体などのカラーフィルタ顔料や有機色素をはじめ1, 1'-ジヘプチル-4, 4'-ビピリジニウムジプロマイド、1, 1'-ジドデシル-4, 4'-ビピリジニウムジプロマイドなどのエレクトロクロミック材料、6-ニトロ-1, 3, 3-トリメチルスピロー(2'-H-1'-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)(通称スピロピラン)などの感光材料(フォトリソグラフィ材料)や光センサー材料、p-アゾキシアニソールなどの液晶表示用色素、更に「カラーケミカル事典」株式会社シーエムシー、1988年3月28日発行の第542〜717頁に列挙されているエレクトロニクス用色素、記録用色素、環境クロミズム用色素、写真用色素、エネルギー用色素、バイオメディカル用色素、食品・化粧用色素、染料、顔料、特殊着色用色素のうちの疎水性の化合物などがあげられる。また7, 7, 8, 8-テトラシアノキノンジメタン(TCNQ)とテトラチアフルオレン(TTF)との1:1錯体などの有機導電材料やガスセンサー材料、ペンタエリスリトールジアクリレートなどの光硬化性塗料、ステアリン酸などの絶縁材料、1-フェニルアゾ-2-ナフトールなどのジアゾタイプの感光材料や塗料等をあげることができる。さらには、水に不溶性

のポリマー、例えばポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンオキサイド(PPO)、ポリアクリロニトリル(PAN)などの汎用ポリマー、またポリフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、アセチルセルロース、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラールをはじめ、各種各様のポリマー(ポリビニルピリジンなど)あるいはコポリマー(メタクリル酸メチルとメタクリル酸とのコポリマーなど)を挙げることができる。

【0006】また、フェロセン誘導体界面活性剤(以下ミセル化剤あるいは界面活性剤ともいう)とは、フェロセン誘導体を有効成分として含有する界面活性剤であり、非イオン性、カチオン性、アニオン性等各種のものがある。具体的には、特開昭63-243298号公報に示されるようなアンモニウム型のフェロセン誘導体、国際公開(WO89/01939号)明細書に示されるようなエーテル型のフェロセン誘導体やエステル型のフェロセン誘導体、特開平1-226894号公報に示されるようなピリジニウム型のフェロセン誘導体、さらには特開平2-88387号公報、同1-45370号公報、同2-96585号公報、同2-250892号公報に示されるような各種のフェロセン誘導体を挙げることができる。次に、水性媒体としては、水をはじめ、水とアルコールの混合液、水とアセトンの混合液など様々な媒体を挙げることができる。

【0007】本発明では、上記疎水性物質、フェロセン誘導体界面活性剤を上記水性媒体に分散し、ミセル分散液を製造する。ここで、必要に応じて支持塩を加えることができる。本発明のミセル分散液の製造方法としては、例えば、上記水性媒体中に上記疎水性物質、フェロセン誘導体界面活性剤および支持塩を水性媒体に入れて、メカニカルホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、スターラー、三本ロールミル等により充分攪拌することが挙げられる。ここで、攪拌液の温度を45℃以下、好ましくは0〜40℃に制御しながら分散させる。攪拌液の温度が45℃を超えると、分散した粒子に吸着しているフェロセン誘導体界面活性剤が離脱し、分散粒子が再凝集し粗大化する問題が生じる。この操作で疎水性物質は、界面活性剤の作用で水性媒体中に均一に分散あるいは可溶化して、ミセル分散液となる。ここで、このミセル化剤の全濃度は、好ましくは0.1ミリモル/リットル〜1モル/リットルの範囲で選定する。また、疎水性物質の濃度は、1〜500g/リットルの範囲が好ましい。上記攪拌操作は、超音波ホモジナイザー(出力300W以上、好ましくは600W以上、攪拌時間0.5〜2時間/リットル)によるものが好ましく、さらに遠心分離を行い、0.5μm程度のフィルターで濾過し、粒径を整えるのが好ましい。この操作により得られる疎水性物質の調製初期の分散粒子

(一次粒子の集合体)の粒径、即ち平均分散粒径(r)は、100 nm以下であり、好ましくは90 nm以下、である。また該分散粒子の粒径分布は、特に制限はないが、好ましくは $r \pm 50$ nmであり、特に好ましくは $r \pm 35$ nmである。ここで、平均分散粒径が100 nmを超える場合は、分散液中の粒子が凝集しやすくなり、また粗大化した粒子の薄膜が形成され、その結果分光透過率が低下する。

【0008】本発明のミセル分散液の製造方法において用いることができる支持塩は、水性媒体の電気伝導度を調節するために加えるものである。支持塩の添加量は、分散している無機物質あるいは疎水性有機物質の析出を妨げない範囲であればよく、通常は上記ミセル化剤の0～300倍程度の濃度、好ましくは50～200倍程度の濃度を目安とする。また、支持塩の種類は、ミセルの形成や電極への疎水性物質の析出を妨げることなく、水性媒体の電気伝導度を調節しうるものであれば特に制限はない。具体的には、一般に広く支持塩として用いられている硫酸塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウムなどの塩)、酢酸塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウムなどの塩)、ハロゲン化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)、水溶性酸化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)が好適である。

【0009】また、本発明では、得られた高分散液は分散粒子の凝集に対する長期安定性に優れる。得られた高分散液は、製造の際の性質を保持することは難しく、保存する際は、分散液の保存温度を30℃以下にすることが好ましい。30℃以下で分散液の保存を行えば、分散粒径の成長は認められるものの、製造する薄膜は保存温度30℃を超える場合に比して極めて分散粒径は小さいものである。さらに、25℃以下で分散液の保存を行えば、時間と共に起こる製膜速度の低下、および分散粒径の成長が殆ど抑えられ、さらに長時間、初期と同等の分散液の物性を維持でき、製膜条件および薄膜の物性も殆ど変化しない。特に好ましい分散液の保存温度は、15℃以下である。分散液の保存温度が30℃を超えると、疎水性物質の凝集が急速に進み、分散粒子が粗大化し、ミセル電解法による製膜が不可能になる。また、本発明の薄膜の製造方法によれば、上述の高分散液(ミセル分散液)に導電性基板を挿入し通電処理することによって形成されるが、この製膜時の分散液の温度を30℃以下にすることが必要である。製膜時の分散液の温度が30℃を超えると、その分散液が30℃以下の温度で保存されていた場合でも、通電中での分散粒子の凝集が急速に進み、分散粒子が粗大化し、ミセル電解法による製膜が

不可能になる。

【0010】なお、上記分散液の保存温度条件と分散液の製膜時の温度条件をともに30℃以下にすることにより、得られる薄膜により高い品質を付与することができる。また、分散液の保存温度が30℃を超えたものであっても、製膜時の分散液の温度を30℃以下にすることにより、得られる薄膜の品質をある程度高めることができる。例えば、分散液の保存温度を30℃以下にし、かつ製膜時の分散液の温度を30℃で製膜する場合、長期間、分散液の製造初期の物性をある程度維持することができると共に、薄膜製造条件および得られる薄膜の物性も分散液の初期状態で得られる薄膜とほぼ同質のものを得ることができる。一時保存温度が30℃を超えた場合の分散液を用いた場合でも、製膜時の分散液の温度を30℃以下にすることにより、製膜時の分散液の温度が30℃を超える場合に得られる薄膜の物性よりも優れたものが得られる。分散液の保存温度を25℃以下にし、かつ製膜時の分散液の温度を25℃で製膜する場合、長期間、分散液の製造初期の物性を維持することができると共に、薄膜製造条件および得られる薄膜の物性も分散液の初期状態で得られる薄膜と同質のものを得ることができる。一時保存温度が30℃を超えた場合の分散液を用いた場合でも、製膜時の分散液の温度を25℃以下にすることにより、製膜時の分散液の温度が25℃を超える場合に得られる薄膜の物性よりも優れたものが得られる。分散液の保存温度を15℃以下にし、かつ製膜時の分散液の温度を15℃で製膜する場合、長期間、分散液の製造初期の物性は殆ど変化せず、薄膜製造条件および得られる薄膜の物性も分散液の初期状態で得られる薄膜と同じものを得ることができる。このような疎水性物質の分散液を用いてミセル電解法により製膜することにより、初めてミセル電解法による疎水性物質の機能性薄膜を長期間、安定して製造することができる。

【0011】本発明によれば、上記で得られたミセル分散液を用いて薄膜を製造することができる。本発明において薄膜は、ミセル分散液に必要な応じて上記支持塩を添加して、静置したまま、あるいは若干の攪拌を加えながら導電性基板(透明電極)を用いて電解処理することによって得られる。また、電解処理中に前記疎水性物質をミセル分散液に補充添加してもよく、また、陽極近傍のミセル分散液を系外へ抜き出し、抜き出したミセル分散液に疎水性物質を加えて十分に混合攪拌し、しかる後にこの液を陰極近傍へ戻す循環回路を併設してもよい。このときの電解条件は、液温以外(上記製膜時の温度条件が必要)、各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常、電圧条件はミセル化剤であるフェロセン誘導体界面活性剤の酸化還元電位以上で水素発生電位以下の電圧、具体的には通常0.1～1.5 V、好ましくは0.3～1.0 Vとし、電流密度は通常10 mA/cm²以下、好ましくは50～300 μA/cm²とする。この電解処理

を行うと、ミセル電解法の原理にしたがった反応が進行する。これをフェロセン誘導体中の Fe イオンの挙動に着目すると、陽極ではフェロセンの Fe^{2+} が Fe^{3+} となつて、ミセルが崩壊し、疎水性物質の粒子が陽極（透明電極）上に析出する。一方、陰極では陽極で酸化された Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されてもとのミセルに戻るの、繰返し同じ溶液で製膜操作を行うことができる。

【0012】このようにして成形された薄膜は、好ましくは 140°C 以下の温度で乾燥処理することが好ましい。ここで、 140°C を超える温度で乾燥処理を行った場合は、薄膜の劣化が起こる場合があり、その結果、分光透過率の低下を引き起こし好ましくない。次いで、乾燥した薄膜は、高圧水洗浄、高圧水スプレー、紫外線洗浄、超音波洗浄、ブラシスクラブ、界面活性剤洗浄等の洗浄処理を行うことが好ましい。このようなミセル電解処理により、疎水性物質を含んだ所望する薄膜が形成される。

【0013】また、本発明では、二種以上のミセル分散液を用いて薄膜を製造することもできる。この製造方法は、上記一種類のミセル分散液を用いた場合に準じればよい。但し、ミセル分散液の少なくとも一つの平衡濃度が 0.1 ミリモル／リットル以上であることが好ましく、それぞれの平衡濃度差を 1.2 ミリモル／リットル以内となるよう調整するのがより好ましい。

【0014】ここで用いる導電性基板としては、アルミニウムなどの板、あるいはガラス（低膨張ガラス（7059、コーニング社製）、ノンアルカリガラス（NA45/300mm角、幅 1.1mm ；HOYA製）、石英ガラス、ソーダーライムガラスなど）、ポリマー、セラミック等の絶縁性基板にITO、白金、グラファイト、ネサ膜、クロム、ニッケル、酸化アンチモン等を薄膜として付加した透明電極を用いることが好ましい。この透明電極は、透過率は 95% 以上、膜厚 $1000\sim 2000\text{\AA}$ 、表面抵抗 $500\Omega/\square$ 以下となるものが好ましい。透明電極の材料は、フェロセン誘導体の酸化電位（ $+0.15\sim 0.30\text{V}$ 対飽和甘コウ電極）より貴な金属もしくは導電体であればよく、スパッタ法、蒸着法、パイロロ法により形成される。具体的にはITO、二酸化スズ、導電性高分子フィルムなどが挙げられる。なお、これら導電性基板に薄膜を形成する際は、予め導電性基板を紫外線洗浄することが好ましい。

【0015】また、カラーフィルタを構成するR、G、B、BL（R：赤色系色素、G：緑色系色素、B：青色系色素、BL：黒色系色素）の色素膜を形成するには、R、G及びBの疎水性物質（色素）の少なくとも一種、あるいはさらにBLの疎水性色素を水性媒体に加えて、上述の操作（薄膜形成と同様）で所望色調の薄膜を所望のパターンで形成し、次いで疎水性色素の種類を変えて

上述の操作を繰返し行えばよい。また、ここでは三種以上のミセル分散液を用いて所望の色素含有ミセル分散液

を調製してもよい。例えば、RとY（黄色系色素）の色素含有ミセル分散液をそれぞれ調製し、上記二種以上のミセル分散液を用いて薄膜を製造における混合方法を用いればよい。但し、この場合の平衡濃度も上記の範囲であることが好ましい。なお、このミセル分散液を調製する際には、前述した薄膜の製造方法と同様に、ミセル分散液中の疎水性物質の分散粒子の平均分散粒径（ r ）を 100nm 未満に制御すると共に、該分散粒子の粒径分布を $r\pm 50\text{nm}$ 以内に調整することが好ましい。また、形成した色素膜を乾燥する際も 140°C 以下に調節するのが好ましいことは、前述した薄膜の製造方法と同様である。

【0016】ここで用いられるR、G、B、BLの分光特性を有する色素、すなわち、R、G、B、BLの疎水性色素としては以下のものが挙げられる。Rとしては、ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、ジアントラキノ、キナクリドン系顔料、アントラキノ系顔料あるいはアントラセン系顔料等があり、例えばペリレン顔料、レーキ顔料（Ca、Ba、Sr、Mn）、キナクリドン、ナフトールAS、シコミン顔料、アントラキノ、ジスアゾ（Sudan I、II、III、R）、ベンゾピラン、硫化カドミウム系顔料、 Fe （III）酸化物系顔料などがあり、そのうちペリレン顔料やレーキ顔料が好ましい。Gとしては、ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料あるいはトリフェニルメタン系塩基性染料等があり、例えばクロロ多置換フタロシアニン、その銅錯体あるいはバリウムトリフェニルメタン染料などがある。Bとしては、銅フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料あるいはシアニン系顔料などがあり、例えばクロロ銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、バナジン酸フタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニンなどのフタロシアニン金属錯体、フタロシアニン、メロシアニンあるいはインドフェノールブルーなどがある。BLとしては、黒色有機顔料、有機顔料、無機顔料などがあり、ペリレンブラック、上記Rとシアニン、上記BとGとマゼンダ、上記Bと紫色系色素と黄色系色素などの補色系の組合せ、カーボンブラック（グレード：MT、FT、SRF、GPF、FET、HAF、ISAF、SAF、MPC等）、クロム、ニッケル、銅、Pr、Pt、プラセオジウム、白金、ルテニウム、チタンおよびそれらの酸化物、リアクティブブラック、アニリンブラック、アッシュドファーストブラック、ダイレクトファーストブラック、チタンブラック、白金ブラックなどがある。また、色度調整用の黄色系色素として、ジスアゾ顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料等、紫色顔料として、ジオキサジン顔料も用いることができる。

【0017】次に、カラーフィルタを製造する手順を説

明する。本発明のカラーフィルタを製造する方法としては、種々のものが挙げられるが、ここでは具体例として保護層/色素膜/ITO膜/シリカ膜/ブラックマトリックス(BM)/ガラス基板からなるものを挙げる。先ず、BMを作成するため、ガラス基板にCr薄膜をスパッタリング法等で形成し、その上に光硬化型レジスト剤(光可溶化レジスト剤でも可)を製膜後に塗布する。得られたレジスト/Cr薄膜/ガラス基板のレジスト面に適当なマスクを用いて露光を行う。ここで用いる光硬化型レジスト剤は、モノマーまたはオリゴマーとしては、アクリル、メタクリル酸誘導体、アクリルとメタクリル酸誘導体の共重合体、それらの混合物にエポキシ基、シロキサン基、ポリイミド前駆体を導入したものが挙げられ、光開始剤としては、トリアジン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンジイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサノン系化合物などが挙げられる。また、安定剤としては非イオン性界面活性剤、有機顔料誘導体、ポリエステル系化合物、それらの混合物などが挙げられ、溶剤としてはセロソルブ系化合物、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールエーテル、エステル系化合物、それらの混合物などが挙げられる。これら光硬化型レジスト剤を塗布する際は、塗布対象となる色素膜などを予め紫外線洗浄しておくことが好ましい。塗布したレジスト剤を露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流し、露出したCr薄膜のエッチングを行う。エッチング後、不要なレジストを剥離させることによりBMを作成することができる。ここで、Cr薄膜の代わりに、光硬化性レジストを黒色系色素を用いて着色した着色レジスト(カラーモザイクCK;富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)製)を用いてもよい。

【0018】次いで、得られたBM上に絶縁層に用いる絶縁材料として例えばシリカをスピンコート後、その上にITOを適当な表面抵抗を有するようにスパッタする。作成したITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のITO面上に光硬化型レジスト剤を製膜後適度にプリベークする。得られたレジスト/ITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のレジスト面に適当なマスクを用いて露光を行う。露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流し、露出したITOのエッチングを行う。エッチング後、不要なレジストを剥離させることによりITOパターンニングBM付き基板を作成することができる。

【0019】次いで、得られたITOパターンニングBM付き基板上に紫外線硬化型レジスト剤を製膜後適度にプリベークする。得られたレジスト/ITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のレジスト面に電極に当たる部位に相当する適当なマスクを用いて露光を行う。露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流すことによって電極取り出し部位を形成することができる。このようにして、それぞれの色素含有ミセル分散液を用いて、前

記と同様のミセル電解操作を行うことによって、基板上に色素膜を製造することができる。

【0020】その後、該カラーフィルタ薄膜基板に構造補強樹脂をスピンコートしてカラーフィルタ上に保護膜を形成することが好ましい。これによりカラーフィルタの疎水性色素薄膜の空孔中に構造補強樹脂が導入されて疎水性色素薄膜の膜強度が向上する。ここで用いられる構造補強樹脂としては、例えばアクリル系、エステル系、ポリイミド系、環化ゴム系、シロキサン系、エポキシ系の重合体あるいは共重合体が挙げられる。また、構造補強樹脂を溶融する溶剤としては、セロソルブ系化合物、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジエチレングリコールエーテル、エステル系化合物、それらの混合物などが挙げられる。具体的な構造補強樹脂としては、オプトマーSS7265(JSR製)、JHR-8484(JSR製)、JSS-819(JSR製)、JSS-715(JSR製)、OS-808(長瀬産業製)などの保護膜が挙げられる。さらに、保護膜には、必要に応じて焼付(ベーク)を行うことが好ましく、その際のベーク温度は150~260℃、好ましくは180~240℃である。

【0021】

【実施例】次に、本発明を製造例、参考例、実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

製造例1

純水10リットルに臭化リチウム水和物104.8gとフェロセン誘導体界面活性剤FEST(式:Fc-(CH₂)₉-COO-PEG₆₀₀(式中、Fcはフェロセン骨格を示し、PEG₆₀₀は分子量600のポリエチレングリコールを示す。))で表されるフェロセン誘導体)43.7gとクロモフターレッドA2B(Ciba-Geigy製)216.4gとを攪拌混合し、連続式超音波分散機(日本精機製:600W×3)を用いて、液温25±2℃の条件下、12時間分散した。この超音波分散した分散液を冷却高速遠心機H-2000C(国産遠心器製)でアングルローター(500ミリリットル×4)を用い、温度25℃、回転数5000rpm、回転時間20分の条件で遠心分離を行い、その上澄液を製膜用分散液とした。この分散液の顔料分散粒子径は、光分散光度計ELS-800(大塚電子製)を用い測定し、キムラント法で解析して得られた流体力学的粒子径を平均粒径とした。得られた分散液の平均粒径は、92.1nmであった。

【0022】製造例2

純水10リットルに臭化リチウム水和物104.8gとフェロセン誘導体界面活性剤FEST25.7gとファストゲンブルーTGR(大日本インキ化学工業製)137.52gとを攪拌混合し、連続式超音波分散機(日本精機製:600W×3)を用いて、液温25±2℃の条件下、8時間分散した。この超音波分散した分散液を冷却高速遠心機H-2000C(国産遠心器製)でアングル

ローター (500ミリリットル×4) を用い、温度 25℃、回転数 5000 rpm、回転時間 20 分の条件で遠心分離を行い、その上澄液を製膜用分散液とした。得られた分散液の平均粒径は、82.8 nm であった。

【0023】製造例 3

純水 10 リットルに臭化リチウム水和物 104.8 g とフェロセン誘導体界面活性剤 F E S T 52.9 g とヘリオゲングリーン L 9361 (BASF 製) 297.0 g とを攪拌混合し、連続式超音波分散機 (日本精機製: 600 W×3) を用いて、液温 25±2℃ の条件下、16 時間分散した。この超音波分散した分散液を冷却高速遠心機 H-2000C (国産遠心器製) でアングルローター (500ミリリットル×4) を用い、温度 25℃、回転数 5000 rpm、回転時間 15 分の条件で遠心分離を行い、その上澄液を製膜用分散液とした。得られた分散液の平均粒径は、64.5 nm であった。

【0024】製造例 4

純水 10 リットルに臭化リチウム水和物 104.8 g とフェロセン誘導体界面活性剤 F E S T 42.3 g とクロモフタルレッド A 2 B (Ciba-Geigy 製) 216.4 g とを攪拌混合し、連続式超音波分散機 (日本精機製: 600 W×3) を用いて、液温 25±2℃ の条件下、4 時間分散した。この超音波分散した分散液を冷却高速遠心機 H-2000C (国産遠心器製) でアングルローター (500ミリリットル×4) を用い、温度 25℃、回転数 5000 rpm、回転時間 20 分の条件で遠心分離を行い、その上澄液を製膜用分散液とした。得られた分散液の平均粒径は、113.8 nm であった。

【0025】製造例 5

純水 10 リットルに臭化リチウム水和物 104.8 g とフェロセン誘導体界面活性剤 F E S T 40.9 g とクロモフタルレッド A 2 B (Ciba-Geigy 製) 216.4 g とを攪拌混合し、連続式超音波分散機 (日本精機製: 600 W×3) を用いて、液温 25±2℃ の条件下、2 時間分散した。この超音波分散した分散液を冷却高速遠心機 H-2000C (国産遠心器製) でアングルローター (500ミリリットル×4) を用い、温度 25℃、回転数 2000 rpm、回転時間 10 分の条件で遠心分離を行い、その上澄液を製膜用分散液とした。得られた分散液の平均粒径は、127.9 nm であった。

【0026】参考例 1

製造例 1 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0027】参考例 2

製造例 2 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 15 分で製膜処理を行い、ITO

電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0028】参考例 3

製造例 3 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 15 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0029】実施例 1

製造例 1 で得られた分散液を 15℃±1℃ で保存し、1 日後、14 日後、30 日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、30 日間保存した上記分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0030】実施例 2

製造例 1 で得られた分散液を 20℃±1℃ で保存し、1 日後、14 日後、30 日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、30 日間保存した上記分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0031】実施例 3

製造例 1 で得られた分散液を 25℃±1℃ で保存し、1 日後、14 日後、30 日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、30 日間保存した上記分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0032】実施例 4

製造例 1 で得られた分散液を 30℃±1℃ で保存し、1 日後、14 日後、30 日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、30 日間保存した上記分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第 1 表に示す。

【0033】比較例 1

製造例 1 で得られた分散液を 35℃±1℃ で保存し、1 日後、14 日後、30 日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第 1 表に示す。また、30 日間保存した上記分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基

準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第1表に示す。

【0034】比較例2

製造例1で得られた分散液を40℃±1℃で保存し、1日後、14日後、30日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第1表に示す。また、30日間保存した上記分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第1表に示す。

【0035】実施例5

製造例3で得られた分散液を15℃±1℃で保存し、1日後、14日後、30日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第1表に示す。また、30日間保存した上記分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間15分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第1表に示す。

【0036】実施例6

製造例3で得られた分散液を15℃±1℃で保存し、1日後、14日後、30日後の顔料分散平均粒子径を測定した。その結果を第1表に示す。また、30日間保存した上記分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の製膜条件および状態を第1表に示す。

【0037】参考例4

製造例1で得られた分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。得られた測定結果を第2表に示す。

【0038】参考例5

製造例2で得られた分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間15分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

【0039】参考例6

製造例3で得られた分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件

および得られた測定結果を第2表に示す。

【0040】実施例7

製造例1で得られた分散液を15℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

10 【0041】実施例8

製造例1で得られた分散液を20℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

20 【0042】実施例9

製造例1で得られた分散液を25℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

30 【0043】実施例10

製造例1で得られた分散液を30℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

【0044】比較例3

製造例1で得られた分散液を35℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間20分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

40 【0045】実施例11

製造例2で得られた分散液を15℃±1℃で60日間保存し、この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準), 通電時間15分で製膜処理を行い、ITO電極基板上に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第2表に示す。

50 【0046】実施例12

製造例 3 で得られた分散液を $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 15 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 2 表に示す。

【0047】参考例 7

製造例 1 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0048】参考例 8

製造例 2 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 15 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (600 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0049】参考例 9

製造例 3 で得られた分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分で製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (700 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0050】実施例 13

製造例 1 で得られた分散液を $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0051】実施例 14

製造例 1 で得られた分散液を $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0052】実施例 15

製造例 1 で得られた分散液を $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基

準)、製膜時の分散液温度 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0053】実施例 16

製造例 1 で得られた分散液を $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を冷却して 25°C として用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0054】比較例 4

製造例 1 で得られた分散液を $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を冷却して 25°C として用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0055】実施例 17

製造例 2 で得られた分散液を $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 15 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (600 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0056】実施例 18

製造例 3 で得られた分散液を $15^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 60 日間保存し、この分散液を用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、製膜時の分散液温度 $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (700 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0057】実施例 19

製造例 1 で得られた分散液を $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 5 日間保存し、この分散液を冷却して $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ として用い、陽極に ITO 電極、陰極に白金板、電圧 0.5 V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間 20 分間製膜処理を行い、ITO 電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の吸光度 (500 nm) を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた測定結果を第 3 表に示す。

【0058】実施例20

超音波分散温度を $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の条件とした以外は、製造例1と同様にして分散液を調製し、分散液の顔料分散平均粒径を測定した。この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第4表に示す。

【0059】実施例21

超音波分散温度を $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の条件とした以外は、製造例1と同様にして分散液を調製し、分散液の顔料分散平均粒径を測定した。この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第4表に示す。

【0060】比較例5

超音波分散温度を $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の条件とした以外は、製造例1と同様にして分散液を調製し、分散液の顔料分散平均粒径を測定した。この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第4表に示す。

【0061】比較例6

超音波分散温度を $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の条件とした以外は、製造例1と同様にして分散液を調製し、分散液の顔料分散平均粒径を測定した。この分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さを非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第4表に示す。

【0062】実施例22

製造例1と同様にして得られた分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さの最大値を非接触表面粗さ計を用いて

測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。得られた結果を第5表に示す。さらに、得られた分散液を $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で60日間保存し、顔料分散粒子径を測定した。この保存した分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さの最大値を非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第5表に示す。

【0063】比較例7

製造例5と同様にして得られた分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さの最大値を非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。得られた結果を第5表に示す。さらに、得られた分散液を $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で60日間保存し、顔料分散粒子径を測定した。この保存した分散液を用い、陽極にITO電極、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られた顔料薄膜の表面粗さの最大値を非接触表面粗さ計を用いて測定した。また、得られた顔料薄膜の吸光度(500nm)を分光光度計を用いて測定した。製膜条件および得られた結果を第5表に示す。

【0064】実施例23

製造例1の分散液5リットルを $15^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板(大きさ: $320\text{mm} \times 300\text{mm}$, ジオマテック(株)製)、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率を、ガラス基板状の測定点(図1: 9点)でTC-1800(東京電色(株)製)を用いて測定した。また、ガラス基板の中央を基準として、他の8点の色差(JIS Z-8730に準拠)を計算した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0065】実施例24

製造例2の分散液5リットルを $15^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板(大きさ: $320\text{mm} \times 300\text{mm}$, ジオマテック(株)製)、陰極に白金板、電圧0.5V (SCE (飽和甘コウ電極電位) 基準)、通電時間15分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上

の薄膜の透過率及び色差を実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0066】実施例25

製造例3の分散液5リットルを15℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0067】実施例26

製造例1の分散液5リットルを25℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間15分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0068】実施例27

製造例2の分散液5リットルを25℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間15分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0069】実施例28

製造例3の分散液5リットルを25℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電

位）基準），通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0070】比較例8

製造例1の分散液5リットルを35℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0071】比較例9

製造例2の分散液5リットルを35℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間15分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0072】比較例10

製造例3の分散液5リットルを35℃±2℃に保って、この温度で陽極にITO電極付きガラス基板（大きさ：320mm×300mm，ジオマテック（株）製），陰極に白金板，電圧0.5V（SCE（飽和甘コウ電極電位）基準），通電時間20分間製膜処理を行い、ITO電極基板に顔料薄膜を作製した。得られたガラス基板上の薄膜の透過率および色差を、実施例23と同様にして測定した。製膜条件および得られた結果を第6表及び第7表に示す。

【0073】

【表1】

第1表

	保存温度 (°C)	平均粒径 (nm)				製膜温度 (°C)	製膜 状態
		初期値	1日後	14日後	30日後		
参考例1	—	92.1	—	—	—	23	○ ^{*1}
参考例2	—	82.8	—	—	—	23	○
参考例3	—	64.5	—	—	—	23	○
実施例1	15	92.1	95.3	95.5	95.6	23	○
実施例2	20	92.1	93.7	99.4	111.6	23	○
実施例3	25	92.1	102.0	112.3	143.4	23	○
実施例4	30	92.1	143.1	180.3	211.4	23	○
実施例5	15	82.8	82.9	83.5	84.3	23	○
実施例6	15	64.5	64.6	65.3	66.7	23	○
比較例1	35	92.1	262.0	68.9	305.4	23	△ ^{*2}
比較例2	40	92.1	351.4	—	—	23	× ^{*3}

*1 均一な膜

*2 不均一で色斑のある膜

*3 製膜されない

【0074】

【表2】

第2表

	保存温度 (°C)	製膜温度 (°C)	中心線平均粗さ (μm)
参考例4	—	23	28.5
参考例5	—	23	30.2
参考例6	—	23	34.3
実施例7	15	23	31.4
実施例8	20	23	31.8
実施例9	25	23	38.2
実施例10	30	23	59.2
実施例11	15	23	28.9
実施例12	15	23	27.5
比較例3	35	23	359.3

【0075】

【表3】

第3表

	保存温度 (°C)	製膜温度 (°C)	吸光度
参考例7	—	—	3.09
参考例8	—	—	2.19
参考例9	—	—	3.03
実施例13	15	15	3.08
実施例14	20	20	2.57
実施例15	25	25	2.27
実施例16	30	30	1.61
実施例17	15	15	2.15
実施例18	15	15	3.01
実施例19	25	15	3.08
比較例4	35	35	1.15

【0076】

【表4】

第4表

	調製温度 (°C)	平均粒径 (nm)	製膜温度 (°C)	製膜状態	中心線 平均粗さ (nm)	吸光度
実施例20	40	99.5	23	○ ^{*1}	30.2	2.01
実施例21	45	135.5	23	○	36.8	1.56
比較例5	50	153.6	23	△ ^{*2}	62.5	0.77
比較例6	60	240.7	23	× ^{*3}	—	—

*1 均一な膜

*2 不均一で色斑のある膜

*3 製膜されない

【0077】

【表5】

第5表

	保存期間	平均粒径 (nm)	製膜温度 (°C)	中心線 平均粗さ (nm)	吸光度
実施例22	初期値	92.1	23	28.5	3.08
	60日後	144.5	23	33.8	2.97
比較例7	初期値	127.9	23	40.3	3.49
	60日後	197.6	23	189.8	1.76

【0078】

【表6】

第6表

	製膜 温度 (°C)	波長 (色) (nm)	ガラス基板測定点における透過率(%)									ガラスの 性能評価
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
実施例23	15	610 (R)	69.8	66.2	69.4	68.6	69.8	69.8	70.0	66.3	71.5	◎ ^{*1}
実施例24	15	460 (B)	65.4	65.1	66.5	64.8	66.6	65.3	67.0	66.8	67.1	◎
実施例25	15	550 (G)	68.8	68.1	70.5	68.3	68.0	69.1	68.1	67.4	70.4	◎
実施例26	25	610 (R)	62.1	64.2	64.9	54.9	62.7	66.1	62.1	63.2	64.3	○ ^{*2}
実施例27	25	460 (B)	55.0	57.5	54.0	58.1	58.2	55.3	58.0	55.3	55.8	○
実施例28	25	550 (G)	59.7	61.6	64.8	58.9	62.3	62.7	61.7	63.0	62.1	○
比較例8	35	610 (R)	44.6	39.9	64.7	61.2	63.4	62.3	49.6	62.8	60.5	△ ^{*3}
比較例9	35	460 (B)	47.4	54.1	48.7	41.0	50.5	50.8	47.0	52.6	49.3	× ^{*4}
比較例10	35	550 (G)	48.7	52.8	60.3	49.7	53.0	55.8	52.0	55.4	53.2	△

*1 >65% (透過率平均)

*2 60~65% (透過率平均)

*3 50~60% (透過率平均)

*4 <50% (透過率平均)

【0079】

【表7】

第7表

	ガラス基板測定点の色差(測定点5を基準)									色ムラの評価
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
実施例23	0.88	2.27	0.62	1.07	—	0.20	0.73	0.22	0.51	◎ ^{*1}
実施例24	3.71	4.28	2.92	2.68	—	2.51	4.77	1.47	1.82	○ ^{*2}
実施例25	0.80	0.14	1.42	0.59	—	0.76	0.81	0.23	1.52	◎
実施例26	0.53	0.76	2.22	4.71	—	3.01	0.51	0.18	1.95	○
実施例27	2.44	2.32	4.28	6.74	—	2.71	8.36	1.49	2.56	○
実施例28	1.89	0.71	1.67	2.53	—	0.20	0.45	0.33	0.33	◎
比較例8	11.53	15.79	0.20	1.44	—	0.49	9.22	0.33	1.78	× ^{*3}
比較例9	17.20	6.57	9.77	8.00	—	4.45	8.33	10.66	3.40	×
比較例10	4.62	0.89	4.74	3.59	—	1.41	1.76	1.07	2.55	△ ^{*4}

*1 色ムラなし(カラーフィルタとして問題なし)

*2 色ムラ僅か有り(カラーフィルタとして問題なし)

*3 色ムラ多く有り(カラーフィルタとして問題有り)

*4 色ムラ多少有り(カラーフィルタとして問題有り)

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、分散液中の顔料や機能性材料の分散粒子の凝集が防止でき、分散液の初期の物性を維持することができる。また、粗大粒子がなく、薄膜の粒子が均一であると共に、製膜中の分散液の物性の30 変化が無く、高品質の疎水性物質薄膜や機能性薄膜を長機関、安定に製造することが可能である。したがって、本発明によれば、カラーフィルタ等の表示素子、OP

C感光体、EL素子やエレクトロクロミック等の表示体、太陽電池等の光電変換材料等に有効に用いることができる。

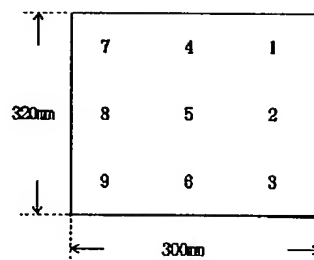
【図面の簡単な説明】

【図1】 色差測定用ガラス基板の模式図である。

【符号の説明】

1～9：色差測定点

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 横山 清一郎
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内